FRONTIER LAB

多機能で高性能・高信頼性の

ダブルショット・パイロライザー

Double-Shot Pyrolyzer

熱分解総合分析システム 2020（アジレント社 5975 GC/MSとの組合せ例）

ダブルショット・パイロライザー　PY-2020iD

熱分解ガスクロマトグラフィー(Py-GC)は、不溶性材料や複合材料を含むほとんどあらゆる形態の、しかもごく微量の高分子材料を通常の前処理を行うことなく分析することが可能であり、他の手法では得難い独特の情報が得られることから、ポリマーキャラクタリゼーションにおいて極めて強力な分析法となっております。このダブルショット・パイロライザーPY-2020iDはPY-2020Dの後継機として、さらに高い性能と信頼性、そして使い易さを極限まで追及した製品です。

この装置はプログラム昇温加熱による発生ガス分析法、熱脱着と瞬間熱分解を組合せたダブルショット熱分解法および通常の瞬間熱分解法が可能です。またパイロライザーやその周辺装置の操作性をPC制御により、さらに向上させました。またより高度な分析をするために、下図に示すような８種類の各種の周辺付属装置を独自に開発製品化しました。

３つの特長

1. 高性能で高信頼性《パイロライザーとして３つの基本性能を保証》

●パイログラムの優れた再現性
（既存パイログラム集*の有効活用と分析結果の信頼性向上）

●試料入口から検出器までの不活性さ（高強極性化合物が分析可能）

●試料入口から検出器までの温度の谷間を最小とする構造
（高沸点化合物が分析可能）

*「高分子の熱分解ガスクロマトグラフィー基礎およびデータ集」柘植・大谷・渡辺著

2. 多面的な分析の可能性《液体から固体まで、３通りの分析法が可能》

●発生ガス分析法《EGA》

EGA法は試料を連続的に昇温加熱して発生するガスを直接検出器で測定する簡易熱分析法で、このデータから試料中の揮発性成分の情報やポリマーの熱分解開始・終了温度等の豊富な知見が得られます。さらにEGAカーブ中の任意の温度画分のみを選択的にGC分離カラムに自動導入し、発生ガスについてより詳細なキャラクタリゼーションを行うことが可能です。

●瞬間熱分解法《シングルショット(SGL)》

SGL法は室温に保持した試料カップ中の試料を、重力を利用して高温の熱分解炉中心部へ自由落下させて瞬時に熱分解させ、その生成物を迅速にカラムへ導入してパイログラムを得る方式です。
（この手法専用のシングルショット・パイロライザーPY-2020iSもあります。）

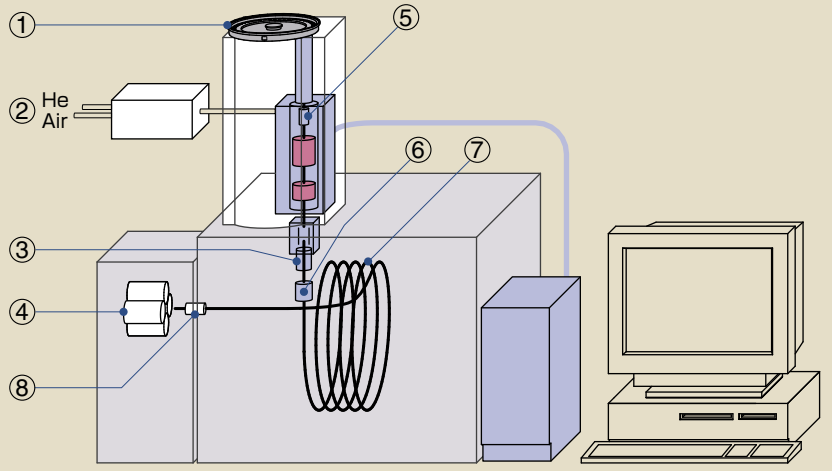
●多段階熱分解法《ダブルショット(DBL)》

DBL法は最初に試料中の揮発性成分をプログラム昇温加熱により選択的に熱脱着分析し、続いて基質ポリマーをSGL法で瞬間熱分解させる両方の手法を組合せた分析法で、1つの試料から質的に異なった情報を個別に得ることができます。

PC制御ダブルショット・パイロライザー **PY-2020iD**

3. 付属品の豊富さ

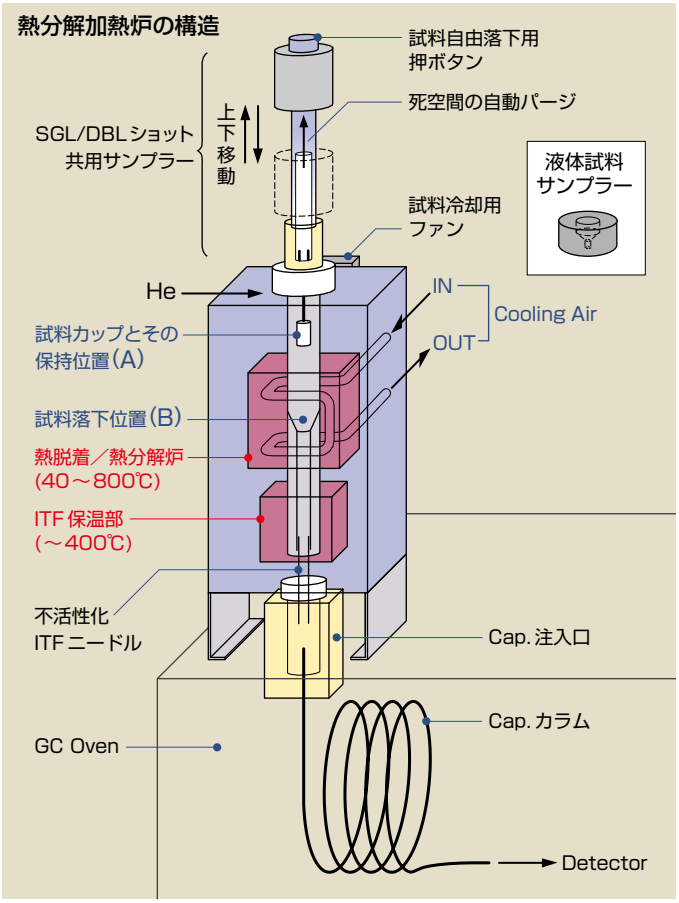
ダブルショット・パイロライザーとその周辺付属装置（詳細はP5～7に記載）



① オートショット・サンプラー
② キャリヤーガス切換え装置
③ 選択的試料導入装置
④ F-Search
⑤ 各種の試料カップ
⑥ マイクロジェット・クライオトラップ装置
⑦ Ultra ALLOY 金属キャピラリーカラム
⑧ Vent-free GC/MS アダプター

ダブルショット・パイロライザーの加熱炉構造とその機能

このPY-2020iDは、縦型小型加熱炉を用いた名古屋大学柘植研究室の25年以上に渡るPy-GCの基礎と応用研究の成果を参考にし、これまでのPY-2020Dにさまざまな改良を加えて開発した製品です。多機能を有するダブルショット・パイロライザーとしての高性能・高信頼性と取り扱いの容易さを維持しながら、熱分解加熱部の構造を可能な限り単純化し、各部の鏡面仕上げなどにより流路からのガスリークを極限まで押さえ、さらに新しい冷却機構の採用により40℃からの昇温プログラム分析と測定後の急速冷却を実現させました。



1. 試料の移動と自由落下

サンプラーに装着した試料カップは、サンプラーの上下により(A):室温、(B):熱分解炉中心部間を任意に移動させること、あるいは試料落下用押ボタンを押して(A)から(B)に自由落下させ、瞬間熱分解することも可能です。また、液体試料は液体試料サンプラーを取り付けて、通常のマイクロシリンジを用いて注入することもできます。

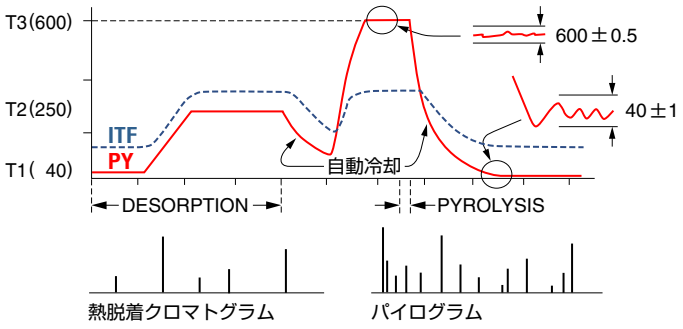
2. 一連の熱脱着 / 熱分解分析操作

●熱脱着過程(DESP)：熱脱着温度T2までの緩やかな昇温加熱により、試料の過度の熱分解と変性を防止して、熱脱着成分をカラム先端にトラップする。加熱炉はDESP終了後にT1まで自動冷却させ、試料を(A)位置に戻した後に、次の熱分解操作に備えて急速加熱して保持。一方熱脱着成分は、カラム温度の昇温により分離され、熱脱着クロマトグラムを描く。

●熱分解過程(PY)：試料落下用押ボタンを押して、(A)位置のカップを(B)に落下させ、カップ内の基質ポリマーを瞬間熱分解し、パイログラムを得る。熱分解終了後に加熱炉は次の測定に備えてT1まで自動冷却する。

ダブルショット法における温度プロファイル

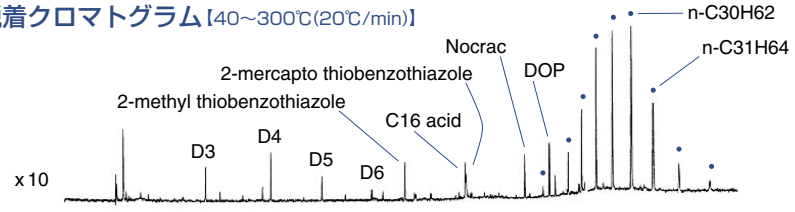
《DESP:40(10min)～20℃/min～250℃(20min hold), PY:600℃(0.1min)》
(ITF:320℃、Auto modeにより熱分解炉の昇温・冷却動作と連動)



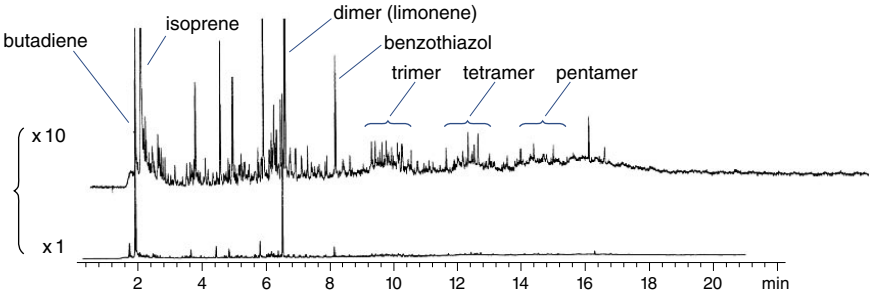
ダブルショット法による配合剤入りゴムのGC/MS分析例 (1つの試料から2つの異なる情報が得られます)

Ultra ALLOY-5, 30m(φ0.25mm)0.25μm, 40～320℃(20℃/min), He:Split vent:20 ml/min, Sample:5mg, Micro-JET Cryo Trapを使用

A:熱脱着クロマトグラム【40～300℃(20℃/min)】

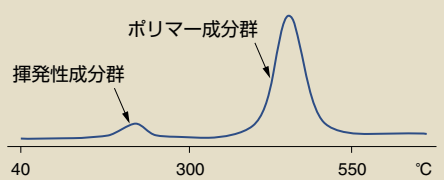


B:パイログラム【550℃】



Aは試料を熱脱着分析し、Bはその後の基質ポリマーの瞬間熱分解によるパイログラムです。Aではシリコンカップリング剤由来の環状シロキサン：D3からD6、加硫促進剤としてのベンゾチアゾール類、加硫助剤の高級脂肪酸および老化防止剤のワックス(●印)等が観測されています。
Bではこのポリマーが、少量のブタジエンゴムをブレンドした天然ゴムであることを示しています。

ゴムの発生分析 (二つのピークが得られます)

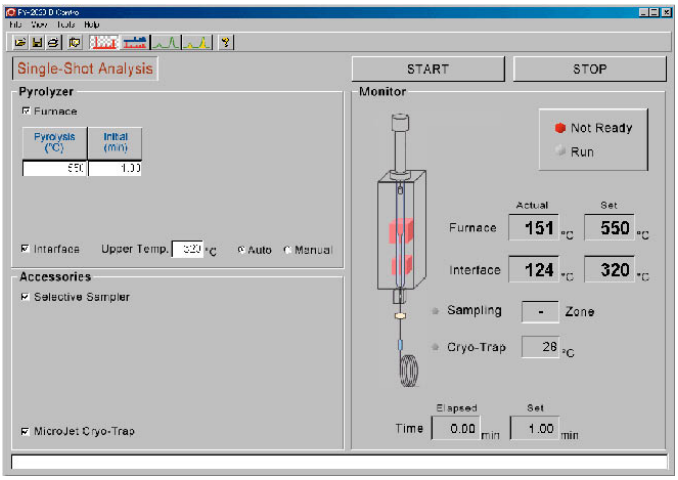


温度制御装置の各種の機能と表示例

PY-2020iD 制御ソフトウェアは、パイロライザーおよび各種周辺付属装置の制御を行い、その動作状態も表示します。（下記の他にオートショット・サンプラーの制御画面や温度補正をする保守画面なども表示します。）

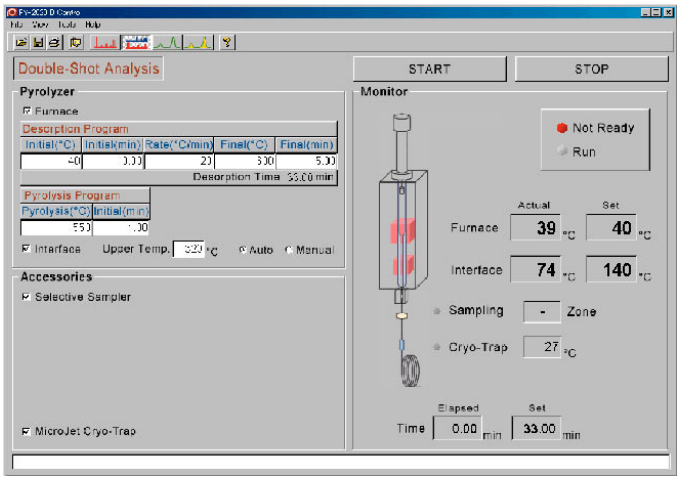
Single-Shot Analysis 画面

シングルショット法の条件設定とそのモニター画面です。



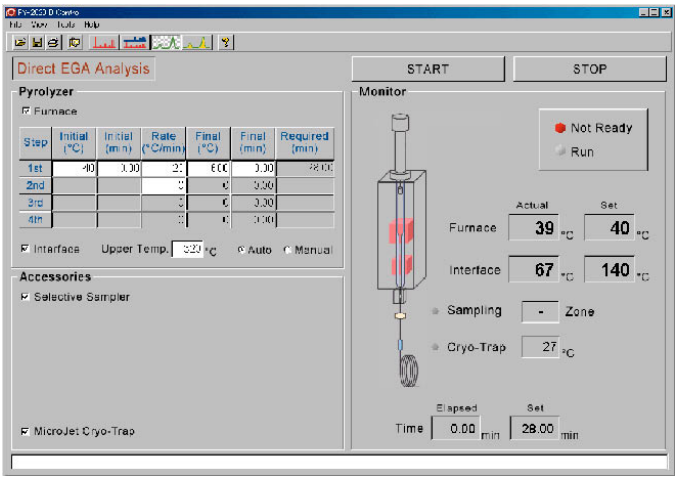
Double-Shot Analysis 画面

ダブルショット法の条件設定とそのモニター画面です。



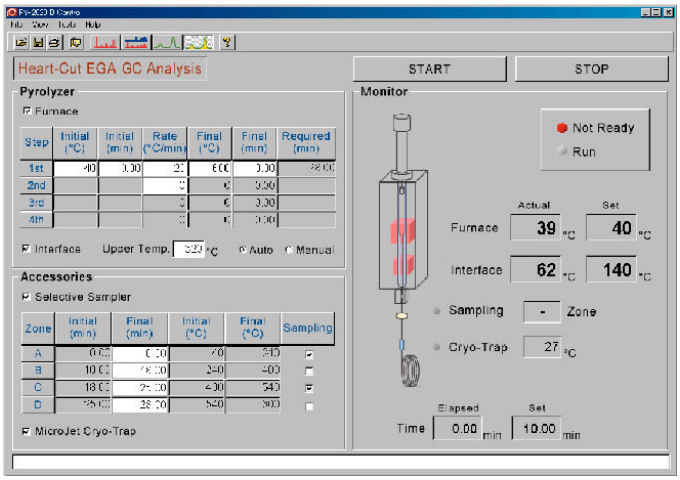
Direct EGA Analysis 画面

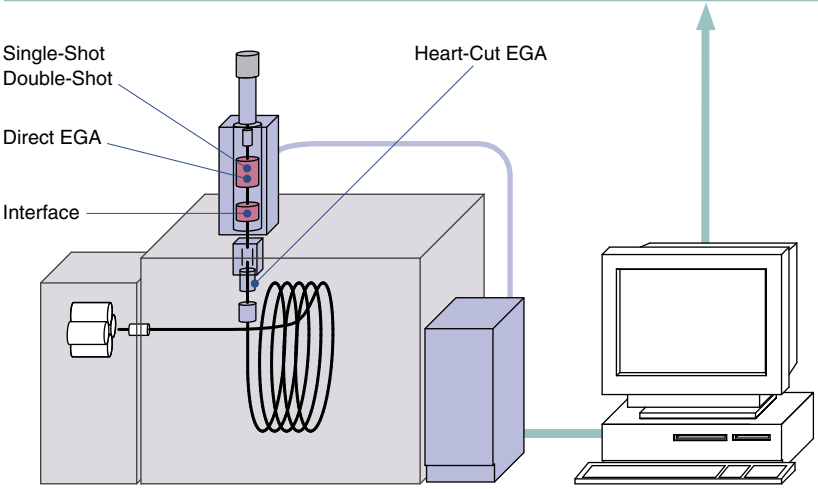
多段階昇温条件設定で、発生ガス分析に使用します。下は40℃から600℃まで毎分20℃/minで昇温する条件設定とそのモニター画面です。



Heart-Cut Analysis 画面

任意の発生ガス画分を自動分画する条件設定とそのモニターで、下は左の画面の条件で測定したEGAカーブの各画分(A～D)のサンプリング選択画面です。



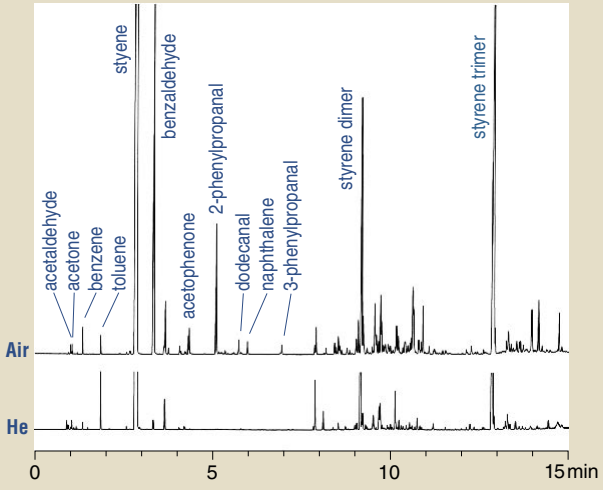


各種の周辺付属装置（詳細なカタログあります）

各周辺付属装置の詳細なカタログは、弊社ホームページ http://www.frontier-lab.com/ よりダウンロードできます。

キャリアーガス切換え装置 (CGS-1050E)

ポリスチレンのHeと空気中での熱分解測定例（550℃）



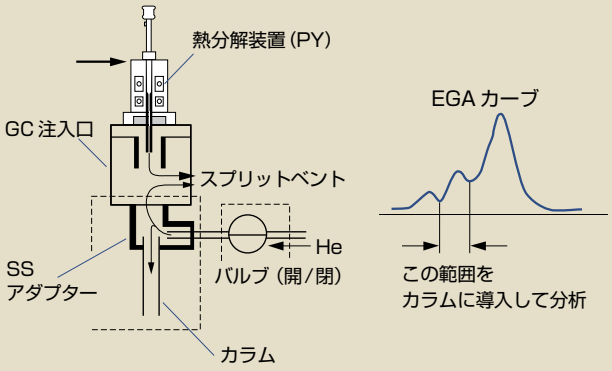
オートショットサンプラー (AS-1020E)

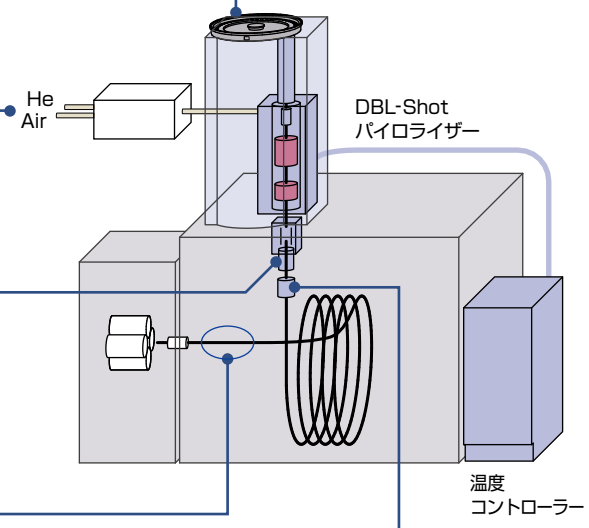
最大48検体を自動分析して、分析の信頼性を高め、飛躍的な省力化を可能にする装置です。

内部にパイロライザーを組み込んでいます。

選択的試料導入装置 (SS-1010E)

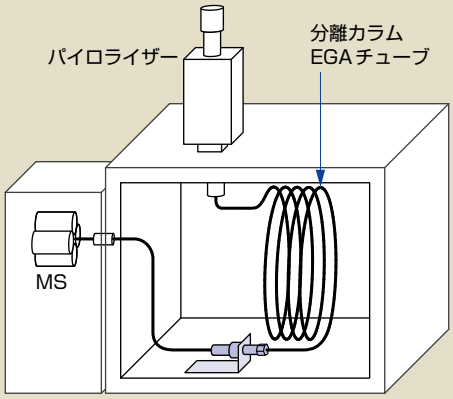
熱分解装置からの発生ガスの任意温度画分を、回転バルブを使用せずに、カラム先端部でのガス差圧を利用してカラムに導入する装置。





Vent-free CG/MS アダプター (MS402180)

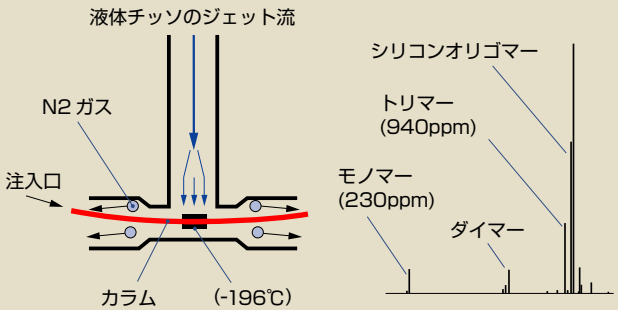
MS検出器を大気開放させることなく分離カラムやEGAチューブの交換が可能となるため、作業時間を大幅に短縮します。



Vent-free キャピラリー管 (0.15mm i.d.x 50cm)

マイクロジェット・クライオトラップ (MJT-1030E)

GC恒温槽内のカラム先端部にジェット流の液体N2を吹付けC4以上の成分を完全トラップし、その後800℃/minで急速加熱が可能な画期的なクライオトラップ。下はポリスチレンを40℃から220℃まで20分間に渡り連続熱脱着し、その間にトラップした残留スチレンオリゴマーを分析した例。



未知試料の発生ガス分析とその自動GC/MS分析例

未知試料の分析では、最初に試料全体の熱特性を発生ガス分析などの手法で測定し、そのデータから、目的成分を絞り込むことがしばしば有効です。ダブルショット・パイロライザーPY-2020iDは以下に示すように、こうした測定操作を自動化する機能を有しており、この自動化により従来の手動操作から開放され、大きく省力化が達成されます。

一連の分析操作例

STEP1：EGAカーブの測定

PYと検出器間を内径0.15mm、長さ2.5mの不活性化EGAキャピラリーチューブで直結します。そして、He:50KPa、Split比:1/50として、GCOven温度:300℃の条件で、試料をP4のDirectEGA Analysisを用いて40℃から20℃/minにて600℃まで昇温分析します。

STEP2：EGAカーブから分析範囲の選択

右図のEGAカーブから、特定の分析範囲を設定します。右図では全区間をA～Dに4分割して、P4のEGA Heart-Cut Analysis画面を用いて各画分終了の時間を入力します。次に各画分のカラムへの導入を行うかどうかを、Sampling項目内にチェックマークを入力して決定します。

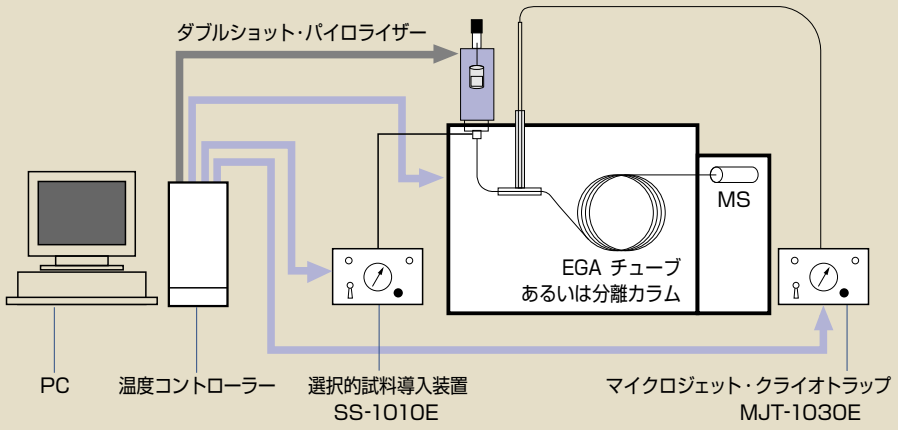
STEP3：分離カラムと試料の設置

分離に適したカラムをGCへ設置し、ブランクランをします。次に試料をセットします。

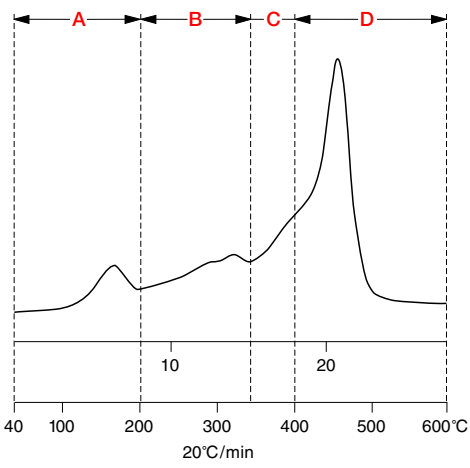
STEP4：自動サンプリングとGC/MS分析

STARTキーの実行で、マイクロジェット・クライオトラップ装置(MJT)により、カラム先端が−196℃に冷却されると、選択的試料導入装置が動きます。A区間で発生したガスは、冷却部にトラップされ、区間終了と同時に加熱炉温度はA区間の加熱開始温度まで強制冷却され、その温度で次の区間開始まで待機します。そしてMJTの液体窒素のジェット流の停止と同時にGC分析が開始されます。そして、この一連の操作が設定区間終了まで繰り返されます。

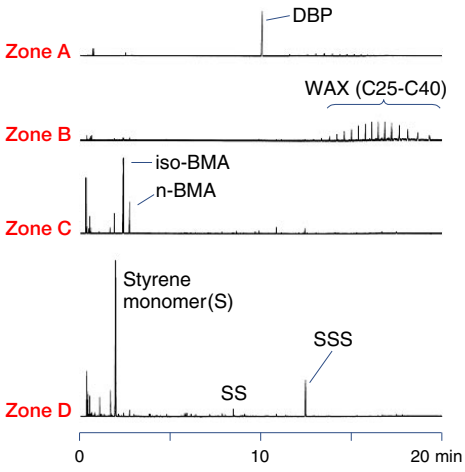
自動試料導入装置のシステム構成



セラミック複合材料のEGAカーブ測定



選択した温度画分毎に分析したクロマトグラム



試料カップ類と試料のサンプリング / 分析終了後の引き上げ

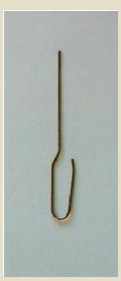
2種類のエコカップ(内径:3.8mm)
(傾斜多層膜の不活性化処理:max800℃)

エコカップS
(内容積:50μl)

エコカップL
(内容積:80μl)

2種類のエコスティック

エコスティックS
(シングルショット用)

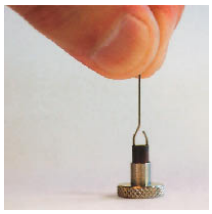


エコスティックL
(ダブルショット用)

エコスタンド
(エコカップS/L共用)

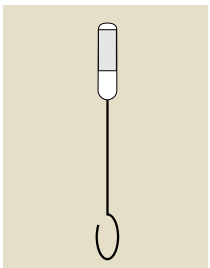
エコカップとエコスティックの一体化

●エコスタンドにエコカップを保持し、スティックを挿入します。



エコピックアップ

●熱分解炉中の試料カップを左図と同様にカップに挿入して引上げます。先端のスプリングがカップ内で広がります。



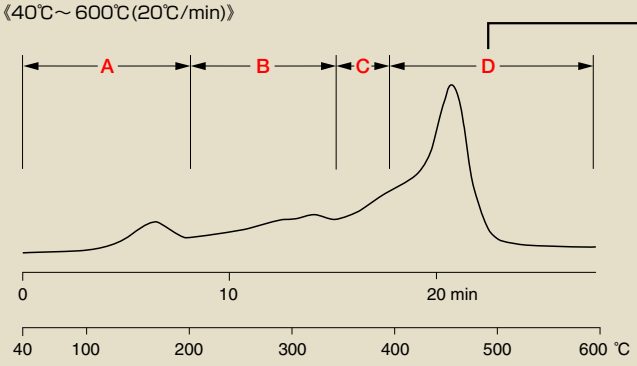
ポリマーと添加剤のマススペクトルライブラリー（F-Search）

F-Searchは165種類の代表的なポリマーについてダブルショット・パイロライザーを用いて集積した、発生ガス分析および瞬間熱分解-GC/MS分析によるMSスペクトルのライブラリーで、検索エンジン（F-Search）とポリマーライブラリー（発生ガスとパイログラム）に加え、添加剤ライブラリーがあります。
試料は柘植・大谷・渡辺著「高分子の熱分解GC/MS基礎およびパイログラム集」に対応した同一のポリマーを使用しています。

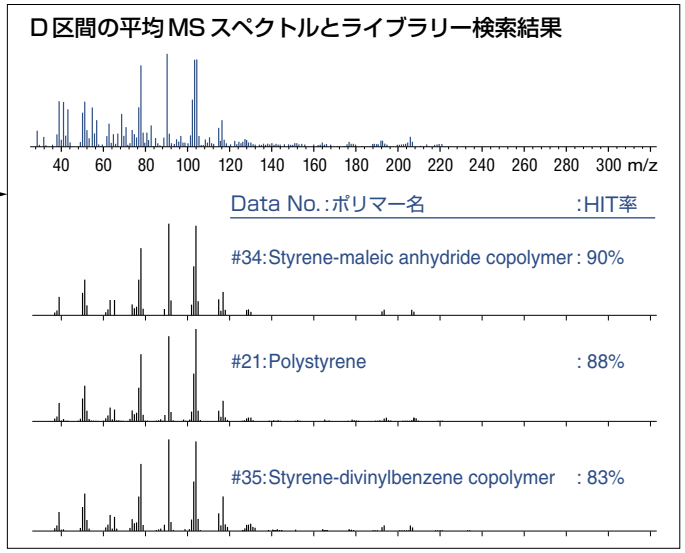
発生ガス-MSライブラリー

EGA法はきわめて簡便で高感度な簡易熱分析法であるため、未知試料の分析に有効に用いられます。下図は未知試料のEGA分析により得られたMSスペクトルに対してEGA-MS LIBを適用した例です。

セラミック複合材料のEGA分析への適用
《40℃～600℃(20℃/min)》



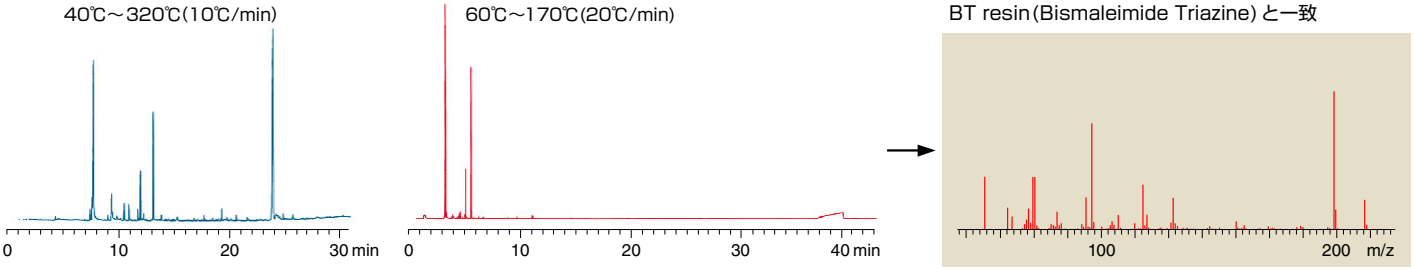
D区間の平均MSスペクトルとライブラリー検索結果



パイログラムのライブラリー

F-SearchではGC分析条件の変化にほとんど左右されない新たな"積算・合算"アルゴリズムを開発し、未知パイログラムの高速検索を可能にしました。下図は異なる分析条件下でのパイログラムですが、パイログラムから合成した披検スペクトルは、GCの初期温度と昇温速度を変えてもほぼ同一のものとなるため、ライブラリーを用いた高速検索が可能です。

異なるGC条件下での未知試料のパイログラムとその検索
UA-5 (5% Diphenylpolysiloxane) 30m(0.25mm id) 0.25mm



添加剤のライブラリー

高分子材料は基質ポリマーの耐候性などの諸特性の向上のために、各種の添加剤を加えてあります。このMSライブラリー（ADD-MS06）には、343種の添加剤の主成分に加え熱分解生成分のMSスペクトルが約3,000と、それらの保持指標（Retention Index）に加え、それらのクロマトグラムが収納されています。詳細は別途専用カタログをご参照ください。

●仕様

(Aug.2005)

	ダブルショット・パイロライザー PY-2020iD	シングルショット・パイロライザー PY-2020iS（瞬間熱分解専用）
1. 保証性能（FID検出器を使用）		PY-2020iDへのアップグレードはできません
① パイログラムの再現性（550℃）	PSのスチレントライマーとモノマー面積比：14±1.5%、その変動係数<3%	同左
② Py-GCの不活性さと高分離能	GC注入口を用いたクロマトグラムピーク形状と同等（溶媒ピークを除く）	同左
③ 高沸点成分の溶出	C40/C18のピーク面積から理論収率：70%以上	N.A.
2. 加熱炉とサンプリング部		
＊熱分解加熱炉	熱交換型加熱ブロック採用（ダブル・カートリッジヒーター採用）	加熱ブロック（強制冷却不可）
試料導入方式	重力落下プッシュボタン式（手動操作による試料カップの上下移動可能）	重力落下プッシュボタン式
熱分解管材質	石英製	同左
温度制御範囲/安定性	40～800℃（1℃毎）/±1℃以内	70～800℃
冷却時間	30min以内（600→50℃の強制冷却、ITF Auto mode、Air圧力：500kPa）	N.A.
＊インターフェース部（ITF）	（横穴式のITFニードル：内面は傾斜多層膜の不活性化済み）	同左
温度制御範囲	40～400℃（1℃毎）	
＊サンプラー（液体試料注入用付）	ダブルショットとシングルショット共用	シングルショット専用
＊試料カップ（不活性処理SUS製）	エコカップS（50μl）とL（80μl）	同左
3. 温度制御部		
＊温度制御範囲　熱分解加熱炉	40～800℃（1℃毎）昇温可能（4段階昇温プログラミング可能）	40～800℃（1℃毎に設定し、恒温のみ）
ITF加熱炉	40～400℃（1℃毎）自動/手動制御可能	同左
＊PY温度プログラム　昇温速度	1～100℃/min（1℃/min毎）	N.A.
熱分解時間	1～999.9min（0.1 min毎）	同左
＊過熱防止温度	PY：820℃、ITF：420℃	同左
＊制御インターフェース	RS232C	同左
4. 標準付属品		
	石英熱分解管×2、Ultra ALLOYキャピラリーカラム（UA5-30M-0.25F）×1、EGAキャピラリーチューブ×1、ITFニードル×2、エコカップ×5、工具セット×1、RS-232C ケーブル×1、制御用ソフトウェア×1	同左（但しEGAキャピラリーチューブを除く）
5. その他		
＊所要電源	AC100・110V（50/60Hz）4A（MAX）	同左
＊大きさ　熱分解炉部	76（W）×125（D）×260（H）mm/1.6kg	76×125×215 mm/1.4 kg
温度制御部	120（W）×310（D）×310（H）mm/5.4kg	同左
＊推奨GC	Agilent 6890、HP 5890、Agilent GC/MS、その他はお問い合せください。	同左
6. オプション		
	＊ポリマー発生ガス、パイログラムおよび添加剤ライブラリー（F-Search Ver.2） ＊キャリヤーガス切換え装置、選択的試料導入装置、Vent-free GC/MSアダプター ＊オートショット・サンプラーなど ＊Ultra ALLOY 金属キャピラリーカラム（内径: 0.25、0.5 mm、長さ: 5～60m、低ブリードMS/HTなど	

●ユーザー準備品：1）ガスクロマトグラフ（Split/Splitless用注入口付き）。2）加熱炉冷却用の圧縮空気あるいは窒素（圧力：400～600kPa）。配管は外径1/8インチあるいは3mmのパイプ（銅またはSUS製）で、装置の近くまで設置。3）電源AC100V（4A以上）アース付き3P電源を必ずご用意下さい）。4）制御用PC（RS-232C付、Windows 98以降）。

PC制御ダブルショット・パイロライザー
PY-2020iD：制御ソフトウェアー付

オートショット・サンプラー
AS-1020E：最多48試料の自動分析可能

研究開発製造
フロンティア・ラボ 株式会社
http://www.frontier-lab.com
〒963-8862 福島県郡山市菜根1-8-14
Tel:(024)935-5100 Fax:(024)935-5102

アジレント・テクノロジー 株式会社
本社/〒192-0033 東京都八王子市高倉町 9-1
●カストマコンタクトセンター 0120-477-111

※仕様は予告なく変更する場合があります。

www.agilent.com/chem/jp

copyright © 2007 Agilent Technologies
All Rights Reserved.
本書の一部または全部を書面による事前の許可なしに複製、改変、翻訳することは、著作権法で認められている場合を除き、法律で禁止されています。

Printed in Japan. January 1.2007
5989-5931JAJP